

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



REÇU 11 AOUT 2003	
OMPI	PCT

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 102 32 951.6

Anmeldetag: 19. Juli 2002

Anmelder/Inhaber: Peroxid-Chemie GmbH & Co KG,
Pullach/DE

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von polymeren
Hydroperoxiden

IPC: C 08 G 85/00

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 12. Juni 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Holte

WEICKMANN & WEICKMANN

Patentanwälte
European Patent Attorneys · European Trademark Attorneys

DIPL.-ING. **H. WEICKMANN** (bis 31.1.01)
DIPL.-ING. **F. A. WEICKMANN**
DIPL.-CHEM. **B. HUBER**
DR.-ING. **H. LISKA**
DIPL.-PHYS. DR. **J. PRECHTEL**
DIPL.-CHEM. DR. **B. BÖHM**
DIPL.-CHEM. DR. **W. WEISS**
DIPL.-PHYS. DR. **J. TIESMEYER**
DIPL.-PHYS. DR. **M. HERZOG**
DIPL.-PHYS. **B. RUTTENSPERGER**
DIPL.-PHYS. DR.-ING. **V. JORDAN**
DIPL.-CHEM. DR. **M. DEY**
DIPL.-FORSTW. DR. **J. LACHNIT**

Unser Zeichen:
27967P DE/HBwrsh

Anmelder:
Peroxid-Chemie GmbH & Co. KG
Dr.-Gustav-Adolph-Str. 3

D- 82049 Pullach

Verfahren zur Herstellung von polymeren Hydroperoxiden

Verfahren zur Herstellung von polymeren Hydroperoxiden

Beschreibung

5

Die Erfindung betrifft die Synthese von polymeren Hydroperoxiden mit Eignung als Redoxinitiatoren.

10

Die Ppropf- oder Blockcopolymerisation von Polymeren ohne Bildung eines Homopolymeranteils ist nach den Methoden der radikalischen Polymerisation bisher nicht erreicht worden, da die Initiatoren in der Regel thermisch in zwei aktive Radikale zerfallen. Dies hat zur Folge, dass außer dem angestrebten Copolymer unerwünschtes Homopolymer gebildet wird.

15

Um dieses Problem zu verringern, wurde die Copolymerisationsreaktion in einem Polymerlatex durchgeführt, dem Katalysator und Monomer zugesetzt werden. Da die Emulsionspolymerisation nur in den gequollenen emulgierten Teilchen und nicht in den Monomertröpfchen abläuft, lässt sich so die Menge an unerwünschtem Homopolymer herabsetzen. Dies löst jedoch weder das Problem der Homopolymerisation vollständig noch

20

ermöglicht es die Anwendung anderer Polymerisationsmethoden außer der Emulsionspolymerisation. Zur Herstellung von Hydroperoxidgruppenhaltigen Polymeren wurden die Hydroperoxidgruppen entweder durch direkte Oxidation mit Luft oder Benzoylperoxid eingeführt oder durch Umsetzung von Estergruppen der Polymeren mit Phosphorpentachlorid und

25

Reaktion der gebildeten Säurechloridgruppen mit t-Butylhydroperoxid, oder mit Perbenzoesäure unter Bildung von Peranhydriden, die wiederum zum Hydroperoxid gespalten werden können. Aufgabe der Erfindung war es deshalb, einen polymeren Redoxinitiator zur Verfügung zu stellen, bei dessen Zerfall nur ein radikalisches Polymer auftritt, während der andere Teil des zerfallenen Produktes nicht radikalisch ist und daher keine störende Homopolymerisation auslösen kann.

30

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung eines polymeren Hydroperoxids, welches in einer Redoxpolymerisation radikalisches Polymer aber kein niedermolekulares Radikal bildet, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man ein
5 synthetisches Polymer, welches mindestens eine tertiäre Alkohol- oder Olefingruppe enthält, mit konzentriertem H_2O_2 und einer konzentrierten Mineralsäure umsetzt.

Überraschenderweise besitzt ein so hergestelltes polymeres Hydroperoxid
10 die Eigenschaft, bei einer Redoxreaktion unter Bildung von polymerem Radikal und OH-Anionen zu zerfallen. Das intermediär zu erwartende OH-Radikal wird offenbar so rasch in ein OH-Anion umgewandelt, dass es keine homopolymeren Nebenprodukte erzeugen kann. Durch das Auftreten eines OH-Anions beim Zerfall des Hydroperoxids anstelle des zu
15 erwartenden OH-Radikals, entsteht die Eignung des erfindungsgemäß erhaltenen polymeren Hydroperoxids als Initiator für Copolymerisationen, die bei Temperaturen unterhalb der kritischen Zerfallstemperatur des Hydroperoxids, die bei etwa 90 °C liegt, durchgeführt werden können. Das erfindungsgemäß hergestellte Polymerhydroperoxid copolymerisiert daher
20 bei der Redoxpolymerisation mit Monomeren zu Block- oder Pfcopolymeren ohne störende Bildung von Homopolymeren des Monomeren.

Die Redoxpolymerisation selbst lässt sich nach bekannten Methoden
25 durchführen. Geeignet ist ein Temperaturbereich zwischen etwa 20 und 50 °C. Beispielsweise wird im System Styrol/Acrylnitril als Redoxsystem zweckmäßig Eisen II-Salz und Pyrophosphat verwendet, wobei als Reduktionsmittel beispielsweise Glukose oder ein anderer Zucker, Rongalit, Dithionite, Hydrogensulfite, Pyrosulfite, Sulfite, Ascorbinsäure,
30 Thiomaleinsäure, Thiosalicylsäure, Amine, Mercaptane, Mercaptide oder Benzoin verwendbar sind, zweckmäßig in Gegenwart von Emulgatoren und/oder Komplexbildnern.

22.05.03

- 3 -

Als Polymer eignen sich im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens solche synthetischen Polymere, welche mindestens eine tertiäre Alkoholgruppe oder eine Olefingruppe enthalten aber keine weiteren mit dem verwendeten Peroxidierungsreagenz reaktiven Gruppen aufweisen.

5 Unter einem tertiären Olefin wird im Rahmen der Erfindung ein Polymer, welches mindestens eine 2-Propenylgruppe enthält, verstanden. Beispiele für Polymere, die im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgreich eingesetzt werden können, sind Polysiloxanpolyole, also Silicone, welche freie OH-Gruppen enthalten und flüssig oder in nicht-
10 wässrigen Lösungsmitteln löslich sind, Polyesterpolyole, Polyetherpolyole, Polyalkanole, Polycarbonate, Polyurethane und Vinylpolymerisate. Soweit die verwendeten Polymeren keine tertiären OH-Gruppen enthalten, lassen sich diese nach üblichen Methoden einführen, beispielsweise durch partielle Spaltung von im Polymer enthaltenen Ether- oder Esterbindungen,
15 Wasseranlagerung an endständige Doppelbindungen, Einpolymerisation von Olefin- oder Alkingruppen enthaltenden Hydroperoxiden, wie z.B. 3-Methylbutin-(2)-3-Hydroperoxid, Einpolymerisation von OH-Gruppen enthaltenden oder in diese überführbaren Monomeren wie Methallylalkohol oder Methallylchlorid oder durch Einführung von Hydroperoxiden mit
20 Alkoholfunktion durch Veresterungs-, Isocyanat- oder Veretherungsreaktionen. Beispiele sind Hydroperoxide aus Hexylenglykol oder Methallylalkohol. Analog lassen sich tertiäre olefinische Endgruppen durch Einpolymerisation von ungesättigten Alkoholen wie 3-Methyl-buten(2)-3-ol oder 3-Methylbutin(2)-3-ol erhalten.

25 Das Verfahren kann in Abhängigkeit von den Eigenschaften des Polymerpolyols mit oder ohne Lösungsmittel durchgeführt werden. Flüssige Polymerpolyole können in der Regel ohne zusätzliches Lösungsmittel für die Peroxidierungsreaktion eingesetzt werden. Höhermolekulare zähflüssige
30 oder feste Polymere müssen gelöst werden. Als Lösungsmittel kommen die üblichen organischen Lösungsmittel in Betracht. Bei Polysiloxanpolyolen können beispielsweise niedrige Alkohole, Alkane, insbesondere

längerkettige Alkane und ebenso aromatische Lösungsmittel wie Toluol eingesetzt werden. Bei den Polyesterpolyolen oder anderen Polymeren werden die dafür gebräuchlichen Lösungsmittel verwendet, soweit sie gegenüber dem Peroxidierungsreagenz inert sind.

5

Das erfindungsgemäß eingesetzte Hydroperoxidierungsreagenz besteht aus konzentriertem H_2O_2 , vorzugsweise 50 bis 70 %-igem H_2O_2 und einer konzentrierten Mineralsäure. Als Mineralsäure hat sich 50 bis 80 %-ige Schwefelsäure als besonders geeignet erwiesen. Auch andere konzentrierte Mineralsäuren, die mit konzentriertem H_2O_2 als Peroxidierungsmittel bekannt sind, können verwendet werden, typischerweise Phosphorsäure, Perchlorsäure, Toluolsulfonsäure oder Amidosulfosäure usw.

10

Erfindungsgemäß hergestellte Redoxpolymerisationsinitiatoren weisen vorzugsweise mehrere Hydroperoxygruppen auf und reagieren daher im Rahmen der Polymerisationsreaktion an mehreren Positionen gleichzeitig. Es ist jedoch möglich, auch nur eine einzige oder eine bestimmte geringe Anzahl von polymerisationsaktiven Hydroperoxyfunktionen einzuführen, beispielsweise bei kettenförmigen Polymeren, die an einem, beiden oder bei verzweigten Ketten, an den verschiedenen Endpositionen hydroperoxidiert werden. So können typischerweise Polyesterpolyole und Polyetherpolyole erfindungsgemäß in die Hydroperoxide überführt werden, die dann bei der Redoxcopolymerisation nur an diesen Kettenenden gepfropft oder mit weiteren Polymerblöcken verbunden werden können.

20

25

Die beim erfindungsgemäßen Verfahren anzuwendenden Temperaturen sind durch die Temperaturbeständigkeit der Hydroperoxidgruppe, die um 90 °C zerfällt, bedingt. Zweckmäßig wird bei Temperaturen zwischen etwa 10 und etwa 60 °C die Hydroperoxidierungsreaktion durchgeführt. Dabei kann es von Vorteil sein, mit einer relativ niedrigen Reaktionstemperatur im Bereich von Zimmertemperatur zu beginnen und je nach dem gewünschten Hydroperoxidierungsgrad dann bei höheren Temperaturen bis etwa 60 °C

30

22.05.03

- 5 -

die Reaktion zu vervollständigen. Bevorzugt wird bei Temperaturen zwischen Zimmertemperatur und 50 °C gearbeitet.

Da die für das erfindungsgemäße Verfahren eingesetzten Polymeren häufig
5 geringe metallische Verunreinigungen von ihrer Herstellung her enthalten,
welche katalytisch zersetzend auf Peroxidgruppen wirken können, wird
zweckmäßigerweise die Umsetzung in Gegenwart eines
Komplexierungsmittels für Metalle durchgeführt. In Betracht kommen alle
gegenüber den Reaktionsbedingungen der Hydroperoxidierungsreaktion
10 beständigen Komplexierungsmittel. Beispiele sind Komplexbildungsmittel
auf Phosphonsäurebasis, wie Turpinal SL (1-Hydroxyethan-1,1-
Diphosphonsäure) welche benötigt werden, sowie Verbindungen, deren
komplexierende Gruppe sich von Iminodiessigsäure-, Hydroxychinolin-,
Thioharnstoff-, Guanidin-, Dithiocarbamat-, Hydroxamsäure-, Amidoxim-,
15 Aminophosphorsäure-, Polyamino-, Mercapto-, 1,3-Dicarbonyl- und
Kronenethern ableiten. Derartige Komplexierungsmittel sind dem Fachmann
für die verschiedenen in Betracht kommenden Metallverunreinigungen
bekannt und bedürfen hier keiner näheren Erläuterung.

20 Als Redoxinitiatoren eignen sich die erfindungsgemäß hergestellten
polymeren Hydroperoxide z.B. zur Pfropfung von Monomeren wie z.B.
Styrol, Vinylacetat, Acrylnitril, Acrylaten und Methylmethacrylat.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung weiter.

Herstellung von Polysiloxanpolyol als Ausgangsmaterial

A. In einem gerührten, mit Rückflusskühler ausgestatteten 2 Liter
Dreihalskolben werden 1000 Grammeines Polydimethylwasserstoffsiloxans
mit endständigen SiH-Gruppen (Aktivwasserstoffgehalt 0,055 Gew.-%)
30 vorgelegt, der Kolben mit Stickstoff gespült und auf 90 °C aufgeheizt.
Anschließend werden über einen aufgesetzten Tropftrichter innerhalb von
60 Minuten 52,03 Gramm 2-Methyl-3-buten-2-ol dosiert, welche vorher mit

0,5 Gramm einer 1,1 Gew.% Platin (IV) enthaltenden Katalysatorlösung (Hexachloroplatinsäure in Isopropanol, Speier-Katalysator) versetzt wurden. Die Dosierung erfolgt so, dass der Siedepunkt der Reaktionsmischung nicht überschritten wird. Nach Ende der Dosierung werden nochmals 0,2 g der Katalysatorlösung hinzugefügt, und weitere 60 Minuten bei 100 °C gerührt. Überschüssiges Methylbutenol wird am Rotationsverdampfer bei 100 °C und 5 mbar abgezogen und das erhaltene Produkt über eine Druckfilternutsche filtriert. Die erfolgreiche Umsetzung zu dem entsprechenden Hydrosilylierungsprodukt wurde durch ¹H-NMR bestätigt.

B. In einem gerührten mit Rückflusskühler ausgestatteten 2 Liter Dreihalskolben werden 1000 Gramm eines Polydimethylwasserstoffsiloxans mit seitenständigen SiH-Gruppen (Aktivwasserstoffgehalt 0,17 Gew.-%) vorgelegt, der Kolben mit Stickstoff gespült und auf 90 °C aufgeheizt. Anschließend werden über einen aufgesetzten Tropftrichter innerhalb von 60 Minuten 156,1 Gramm 2-Methyl-2-buten-2-ol dosiert, welche vorher mit 0,5 Gramm einer 1,1 Gew.-% Platin (IV) enthaltenden Katalysatorlösung (Hexachloroplatinsäure in Isopropanol, Speier-Katalysator) versetzt wurden. Die Dosierung erfolgt so, dass der Siedepunkt der Reaktionsmischung nicht überschritten wird. Nach Ende der Dosierung werden nochmals 0,2 g der Katalysatorlösung hinzugefügt und weitere 60 Minuten bei 100 °C gerührt. Überschüssiges Methylbutenol wird am Rotationsverdampfer bei 100 °C und 5 mbar abgezogen und das erhaltene Produkt über eine Druckfilternutsche filtriert. Die erfolgreiche Umsetzung zu dem entsprechenden Hydrosilylierungsprodukt wurde durch ¹H-NMR bestätigt.

Beispiel 1

Herstellung von Polysiloxanhydroperoxid aus Polysiloxanpolyol der Kettenlänge 30-40, 8-10 tertiäre OH-Seitengruppen, 4,15 Gew.-% OH mit alkoholischem Lösungsmittel

Rohstoffe:

H ₂ O ₂ - 70 %-ig	300 g	
H ₂ SO ₄ - 72 %-ig	200 g	
Turpinal SL	5 ml	(Komplexbildner auf Phosphonsäurebasis)
Siliconcopolyol	500 g	(ca. 1,22 Mol OH-Gruppen)
Ethanol	125 g	

Verfahren:

- 10 H₂O₂, H₂SO₄ und Turpinal werden vorgelegt bei ca. 25 °C. Die Mischung
Siliconcopolyol/Ethanol wird zugetropft bei ca. 30 °C in etwa 30 Minuten.
Die Mischung wird auf 35 °C aufgeheizt und 30 Minuten gerührt, dann
wird auf 50 °C aufgeheizt und weitere 45 Minuten gerührt. Nach Abkühlen
auf 25 °C werden 500 g 5 % (NH₄)₂SO₄-Lösung zugegeben, 5 Minuten
15 gerührt und 40 Minuten getrennt. (712 g leicht trübe, wässrige Phase).

Die organische Phase wird noch viermal mit je 500 g 10 % (NH₄)₂SO₄-
Lösung gewaschen, Trennzeit jeweils 45 Minuten, wässrige Phasen klar.

- 20 Die organische Phase lässt man bis zum nächsten Tag stehen und trennt
nochmals wässrige Phase ab.

Produkt:

520 g zähe, trübe Flüssigkeit.

- 25 Aktivsauerstoffgehalt: 3,01 % (entspr. 6,2 Gew.-% OOH-Gruppen, ca. 80
% Umsatz der OH-Gruppen).

Beispiel 2

- Herstellung von Polysiloxanhydroperoxid aus Polysiloxanpolyol mit
30 langkettigem Alkan als Lösungsmittel

Rohstoffe:

	H ₂ O ₂ - 70 %	300 g	
	H ₂ SO ₄ - 72 %	200 g	
	Turpinal SL	5 ml	
5	Polysiloxanpolyol von Beispiel 1	500 g	(ca. 1,22 Mol OH-Gruppen)
	Isododecan	300 g	

Verfahren:

- 10 H₂O₂, H₂SO₄ und Turpinal werden vorgelegt bei ca. 25 °C. Die Lösung des Siliconcopolymers in Isododecan wird in 40 Minuten bis 35 °C zugetropft. Die Mischung wird auf 35 °C aufgeheizt und 1 Stunde nachgerührt, danach wird auf 50 °C geheizt und weitere 30 Minuten gerührt. Nach Abkühlen auf 25 °C werden die Phasen 15 Minuten getrennt (wässrige
- 15 Phase ca. 455 g). Die organische Phase wird dreimal mit je 400 g 5 %-(NH₄)₂SO₄-Lösung gewaschen (Trennzeit je ca. 45 Minuten). Mit wasserfreiem Na₂SO₄ wird 30 Minuten gerührt und abfiltriert.

Produkt:

- 20 785 g klare, viskose Flüssigkeit
Aktivsauerstoffgehalt: 2,1 % (entspricht 4,5 Gew.-% OOH-Gruppen, ca. 87 % Umsatz der OH-Gruppen)
Gehalt an Isododecan: ca. 34 %.

25 **Beispiel 3**

Herstellung von Polysiloxanhydroperoxid aus Polysiloxanpolyol der Kettenlänge 15 bis 20, endständigen tertiären OH-Gruppen, 2,75 Gew.-% OH ohne Lösungsmittel

30 Rohstoffe:

	H ₂ O ₂ - 70 %	240 g
	H ₂ SO ₄ - 72 %	160 g

Turpinal SL	2 ml	
Siliconcopolyol	370 g	(ca. 0,6 Mol OH-Gruppen)

5 Verfahren:

H₂O₂, H₂SO₄ und Turpinal werden bei ca. 25 °C vorgelegt. Das Siliconcopolyol wird in 30 bis 40 Minuten bei ca. 30 °C zugetropft. Die Mischung wird auf 35 °C aufgeheizt und 90 Minuten gerührt, dann wird auf 50 °C aufgeheizt und weitere 30 Minuten gerührt. Nach Abkühlen auf 25 °C werden die Phasen 30 Minuten getrennt (375 g klare, wässrige Phase).

Die organische Phase wird dreimal mit je 300 ml 5 % (NH₄)₂SO₄-Lösung gewaschen (Trennzeit jeweils 30 Minuten, wässrige Phasen klar, organische Phase trüb). Mit 30 g wasserfreiem Na₂SO₄ wird 30 Minuten gerührt und filtriert.

Produkt:

358 g klare, farblose, etwas viskose Flüssigkeit.

Aktivsauerstoffgehalt: 2,52 % (entspricht 5,2 Gew.-% OOH-Gruppen, ca. 100 % Umsatz der OH-Gruppen).

Beispiel 4

Herstellung von Polysiloxanhydroperoxid aus Polysiloxanpolyol der Kettenlänge 50, endständige tertiäre OH-Gruppen, 0,89 Gew.-% OH mit aromatischem Lösungsmittel

Rohstoffe:

H ₂ O ₂ - 70 %	300 g	
H ₂ SO ₄ - 72 %	200 g	
Turpinal SL	2 ml	
Siliconcopolyol	600 g	(ca. 0,314 Mol OH-Gruppen)

22.05.03

- 10 -

Toluol

200 g

Verfahren:

5 H₂O₂, H₂SO₄ und Turpinal werden bei ca. 25 °C vorgelegt. Die Lösung des Siliconcopolyols in Toluol wird in ca. 40 Minuten bei einer Temperatur bis 35 °C zugetropft. Danach wird 1 Stunde bei 35 °C gerührt, auf 50 °C aufgeheizt und weitere 30 Minuten gerührt. Nach Abkühlen auf 25 °C werden die Phasen 20 Minuten getrennt.

10 Die organische Phase wird dreimal mit je 400 ml 5 %-(NH₄)₂SO₄-Lösung gewaschen (Trennzeit jeweils 30 bis 40 Minuten). Mit 40 g wasserfreiem Na₂SO₄ wird 30 Minuten gerührt und filtriert.

Produkt:

15 343 g klare, leicht gelbliche Flüssigkeit
Aktivsauerstoffgehalt: 0,65 % (entspricht ca. 1,33 Gew.-% OOH-Gruppen, ca. 96 % Umsatz der OH-Gruppen).
Toluol-Gehalt ca. 18 %.

Ansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines polymeren Hydroperoxids, welches
5 unter Redoxeinwirkung radikalisches Polymer, aber kein
niedermolekulares Radikal bildet,
dadurch gekennzeichnet,
dass man ein mindestens eine tertiäre Hydroxylgruppe oder
Olefinfunktion enthaltendes synthetisches Polymer mit
konzentriertem Wasserstoffperoxid und einer konzentrierten
10 Mineralsäure umsetzt.
2. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
15 dass man 50 bis 70 %-iges H_2O_2 verwendet.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet,
dass man als konzentrierte Mineralsäure 50 bis 80 %-ige
20 Schwefelsäure verwendet.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
25 dass man das Polymer in einem organischen Lösungsmittel gelöst
einsetzt.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
30 dass man ein Polysiloxanpolyol oder Polyesterpolyol als
Ausgangsprodukt verwendet.
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,

22.05.03

- 12 -

dadurch gekennzeichnet,
dass man die Reaktion bei einer Temperatur zwischen +10 und
+60 °C durchführt.

22.05.03

- 13 -

Zusammenfassung

5 Zur Herstellung eines polymeren Hydroperoxids, welches unter Redoxeinwirkung radikalisches Polymer, aber kein niedermolekulares Radikal bildet, setzt man ein mindestens eine tertiäre Hydroxylgruppe oder Olefinfunktion enthaltendes synthetisches Polymer mit konzentriertem Wasserstoffperoxid und einer konzentrierten Mineralsäure um.

10

15

sh/ANM/27967PDE/03.07.2002